

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

R2  
PAJ

(11)Publication number : 03-011703  
 (43)Date of publication of application : 21.01.1991

(51)Int.CI. H01F 1/00  
 H01L 21/20  
 H01L 21/203

(21)Application number : 02-140167 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 31.05.1990 (72)Inventor : CHANG LEROY L  
 ESAKI LEO  
 MUNEKATA HIRO  
 OHNO HIDEO  
 VONMOLNAR STEPHAN

(30)Priority

Priority number : 89 359294 Priority date : 31.05.1989 Priority country : US

---

**(54) MAGNETIC MATERIAL AND ITS MANUFACTURE**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To exhibit desirable magnetic transition, and enable matching with semiconductor, by using specified group III-V or group IV material or compound which contain arbitrary transition elements or rare earth elements as a part of material or compound.

**CONSTITUTION:** Magnetic material or compound is constituted of group III-V or group IV material or compound which contain arbitrary transition elements or rare earth elements as a part of the material or the compound. The amount of the elements is set to be sufficient to make the material or the compound change to the locally ordered magnetic state from the paramagnetic state. In the formula of III-V, III is one out of group IIIB being typical elements, or mixture of them, and V is one out of group VB being typical elements or mixture of them. The formula IV is simple substance semiconductor, and at least one out of group IVB being typical elements. Thereby magnetic material or compound which exhibit desirable magnetic phase transition and match with general semiconductor can be obtained.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

R2A1

⑩ 日本国特許庁 (JP)      ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A)      平3-11703

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 F 1/00  
 H 01 L 21/20  
 21/203

識別記号

府内整理番号

A 7303-5E  
 7739-5F  
 M 7630-5F

⑬ 公開 平成3年(1991)1月21日

審査請求 有 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 磁気物質及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-140167

⑯ 出 願 平2(1990)5月31日

優先権主張

⑭ 1989年5月31日 ⑮ 米国(US)⑯ 359294

⑭ 発明者

レロイ・リーゴング・  
 チヤング

アメリカ合衆国ニューヨーク州ゴルデンズ・ブリッヂ、マ  
 ナー・ドライブ・ヒー・オー・ボックス548番地

⑭ 発明者

レオ・エサキ

アメリカ合衆国ニューヨーク州カトナ、ヤング・ロード・  
 ボックス105・アール・アール4番地

⑮ 出願人

インターナショナル・  
 ビジネス・マシーン  
 ズ・コーポレーション

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク(番  
 地なし)

⑯ 代理人

弁理士 須宮 幸一

外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 磁気物質及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1). 常磁性状態から局所的に秩序化された磁性  
 状態に物質を変化させるのに十分な量の少なくとも  
 1つの遷移元素又は希土類元素を含む式Ⅲ-V  
 又は式Ⅳの磁気物質であつて、

(a) 前記式Ⅲ-VにおけるⅢは、少なくとも  
 1つのⅢB族の典型元素であり、

(b) 前記の式Ⅲ-VにおけるVは、少なくとも  
 1つのVB族の典型元素であり、

(c) 前記の式Ⅳは少なくとも1つのIVB族の  
 典型元素であることを特徴とする磁気物質。

(2). 常磁性状態から局所的に秩序化された磁性  
 状態に物質を変化させるのに十分な量の遷移元素  
 又は希土類元素を含む式Ⅲ-V又は式Ⅳの磁気物  
 質を製造する方法であつて、

少なくとも1つのⅢB族の典型元素及び少なくとも  
 1つのVB族の典型元素又は少なくとも1つ

のIVB族の典型元素と、少なくとも1つの遷移元  
 素又は少なくとも1つの希土類元素とを基板上に  
 非平衡状態で付着することを特徴とする磁気物質  
 製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、固体デバイスのための新種の磁気材  
 料又は化合物、及びその製造のための新しい方法  
 に関するものである。これらの新しい磁気材料又  
 は化合物は、これまでに製造されたことのないⅢ  
 -V型の希薄磁性半導体(DMS)を含む。従来  
 技術のDMS材料は、代表的にⅡ-VI型である。

【従来の技術】

Ⅱ-VI型のDMS材料の外延的な論文が、アカ  
 デミック・プレス社からの“半導体及び半金属”、  
 Vol. 25 希薄磁性半導体(副題) 1988年に、  
 発表されている。Ⅱ-VI DMS化合物は、この技  
 術分野において周知の方法によつて、様々な遷移  
 金属を結晶構造に混入させて調整される。

LegersらによるJournal of Appl. Phys., Vol.

46, No. 7, 1975年7月, pp. 3059~3065は、マンガン (Mn) 等の遷移金属を不純物として注入 (ドープ) したガリウムヒ素 (GaAs) のようなⅢ-V化合物の製造について記述している。達成されたマンガンの濃度は最高  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。基板温度が 560°C ~ 600°C の範囲ではドーピングのレベルはその基板温度には依存しないということを、著者らは報告している。化合物の分子線エピキタシ (MBE) 製造のクヌーセン流出計算及び測定によってマンガンの混入の達成率を制限し、クヌーセン・セル温度でドープされたマンガンの量を制御できることを示した。

Desimoneらによる、J.appl.Phys.Vol. 53 (7), P. 4938, 1982年1月は、Ilegemsらの研究をさらに発展させ、基板内へのマンガンの混入と競合ないしは拮抗して、MnをドープしたGaAs層の成長表面上で、マンガンが脱着及び蓄積することを示すデータを明らかにした。基板温度を高くすると、この拮抗が大きくなるということも認められた。さらにヒ素及びマンガンは、マンガン原

子のモビリティを減少させる表面会合錯体を形成し、それによつて脱着や混入を阻害し、表面上の蓄積マンガンを増加させる。例えば 500°C ~ 600°C の基板温度を採用するような成長条件では、拡散はそれ程顕著ではなかった。組成中のマンガンの最大量は、約  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であつた。

Asahiらによる、Japanese Journal of Appl. Phys., Vol. 18, No. 3, 1979年3月, pp. 565~573は、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超えないインジウムガリウムヒ素 (InGaAs) 中のマンガンのキャリア濃度について開示している。このような濃度では、局所的に秩序化された磁性状態 (locally ordered magnetic state) は現われない。著者は、InGaAsエピ層の製造に、リン化インジウム (InP) 基板を使用すると記述している。例えば 500°C のような、高温に保つと、InP 基板の表面は容易に破壊されるので、エピ層を数百nm成長させまでは 420°C 付近に基板を保ち、その後 520°C まで上げる。低温でドープする InGaAs エピ層は開示されていない。クヌーセン流出のデータは、

Ilegems らの同データと関係付けられる。

この文献は化合物の製造に使用される異なる元素が別の炉又はセルに入れられる (すなわち、MBE付着前には混合されない) ようなMBEによるこのような材料の製造について詳細に記述している。

Freyらによる、Journal of Phys., c: 固体物理学, Vol. 21, 1988年, pp. 5539~5545 は、 $5.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度までマンガンをGaAsにドープすることを明らかにしている。これらのドーピングの程度は、局所的に秩序化された磁性状態を生じさせない。

Bantienらによる、Inst.Phys. Cont.Ser.No. 9 1 : 第3章、Heraklion Greece, 1987年, pp. 239~242は、AlGaAs中のマンガンのいくつかの特定なドーピングのレベルを示し、この材料の中に存在するマンガンの濃度は、局所的に秩序化された磁性状態を生むのに不十分であるということを、他の測定から明らかにしている。著者は、化合物の研究に光ルミネンス測定を用いている。

Prinzらによる米国特許第 4,823,177号は、Ⅱ-VI型の希薄磁性半導体材料について論じている。これらの化合物はGaAs基板上に成長させられ、クロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルを含む。GaAsは基板として用いられるにすぎず、希薄磁性半導体材料として用いられるというわけではない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、固体デバイスのための新種磁気材料、及びそのような材料の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は望ましい磁性相転移を示し、従来の半導体と整合する新種の磁気材料又は化合物を提供することである。本発明の他の目的は、DMS化合物と同じ機能を持つ式Ⅲ-Vの半導体化合物及びこのような化合物の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、磁気光学及び磁気電子デバイス、特に一体化に適する新材料又は化合物を提供することである。本発明の他の目的は常磁性から強磁性へのはつきりした転移を経験する化合物を含む、強い磁性秩

序 (magnetic ordering) を示す物質又は化合物を提供することである。本発明の他の目的は、常磁性から局所的に秩序化された磁性状態に移る新材料又は化合物を提供することである。本発明の他の目的は、以上のような特性を、至温及び室温よりもそれ程高くならない温度で示すような材料又は化合物を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

DMS 材料及びその応用は、この技術分野では周知であり、しばしば半導性半導体と呼ばれる。これらの従来技術の組成は一般に、 $Mn^{2+}$  のような磁気イオンが II-VI 結晶格子の置換位置に混入される、混合半導体結晶である。

DMS 材料は、記憶機能を有し、そこで磁気光学的な書き込み／読み取りに使用でき、電界（又は磁界）誘導磁性及び電子のスイッチとして使うことができる磁性秩序及び電子伝導性を示す。

おそらく、磁気特性を与える III-V 物質の中にはかなりの量の元素を入れることが困難であるために、良好な DMS III-V 化合物は、今まで製造

らなる。この式 III-V 又は IV で、

(a) 上記の式 III-V における III は、典型元素である III B 族（周期表によつては III A 族ということもある）のホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウム（特にアルミニウム、ガリウム及びインジウム）のうちの 1 つ又はこれらの混合物である。

(b) 上記の式 III-V における V は、典型元素である V B 族（周期表によつては V A 族ということもある）窒素、リン、ヒ素、アンチモン及びビスマス（特にリン、ヒ素、アンチモン）のうちの 1 つ又はこれらの混合物である。

(c) 上記式は IV は一つの単体半導体 (elemental semi conductor) で、典型元素である IV B 族（周期表によつては IV A 族ということもある）のうちの少なくとも 1 つである。

遷移元素とは、一般には最外殻よりその内側の殻が完全には満たされていない元素である。尚、本明細書で遷移元素という時は、説明の都合上希土類元素を除いたものを指すことがある。希土類

されていない。この点で前出の DeSimone らは、 GaAs 層の中へマンガンを混入させる時のいくつかの問題点を記述している。GaAs は、マンガン原子のモビリティを減少させる表面会合塔体を形成し、マンガンの脱着及び混入を阻害し、さらに成長表面上のマンガンの蓄積を増加させる。

II-VI 型の DMS 材料に、磁気特性を与えるために使用される一般的な元素は、遷移元素である。マンガンのような、 II-V 化合物と関連する材料は、 $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  を超える濃度でこれらの化合物の中に混入されたことはなかった。このレベルにおいて、遷移元素は不純物（ドーパント）として最もよいと考えられる。

本発明は、固体デバイスのための新種の磁気材料又は化合物及びそれらの材料の製造方法からなる。そして、本発明の材料又は化合物は、常磁性状態から局所的に秩序化された磁性状態に、材料又は化合物を変えるのに十分な量の任意の遷移元素又は任意の希土類元素を、物質又は化合物の一部として含む式 III-V 又は IV の材料又は化合物か

元素とは、いわゆるラントノイドであり、原子番号 57 ~ 71 の元素を含む。好ましい遷移元素は、前述の族の第 4 周期における元素、特に元素周期表の V A、VIA、VIIA 及びVII B 族における元素からなる。特にクロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルである。

上記のように、例えば強磁性状態、フェリ磁性状態、（例えば遷移元素の混合材料が使用される場合は）スピノ・グラス又は反強磁性状態のような、常磁性状態から局所的に秩序化された磁性状態に新材料又は化合物を変換するのに十分な量の、遷移元素又は希土類元素が含まれている。本発明の新材料又は化合物は、前述のような様々な磁性状態の秩序を持つことができる。

添付した図のデータは、ここで記述された材料の強磁性状態を測定することによって得られた。そして前述のように、添付した図に正規化した温度に対する正規化した磁化をプロットした。

他の実施例において、新材料又は化合物中の遷移元素の濃度を、約  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  より多く、特に

約  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ないし約  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  とした。

本発明の新材料又は化合物は、特に DMS 材料に重要である。なぜなら常磁性状態から局所的に秩序化された磁性状態への変換は、室温よりもわずかに高い温度範囲まで、特に約 1 K ないし約 350 K で起こるからである。一般的には III-V 物質の中に非常に入りにくいとされている様々な元素は、合成の際の強い非平衡の付着又は成長の状態で、そのような材料に混入することができるという本発明の知見に基づいて、本発明の材料又は化合物を調整できる。非平衡は、遷移元素と化合される III-V 材料の平衡によって、より理解される。前出の DeSlaes らは、MBE プロセスによつてマンガンが導入される GaAs のような III-V 材料又は化合物の下記の製造方法を開示している。この方法によればその表面に MnAs の第 1 層を平衡状態で有する約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の量のマンガンをドーピングした GaAs 層が形成されるため、第 2 層であるこの GaAs 中へのこれ以上のマンガン混入が防止される。すなわち、この III-V 系（第 2 層）は、

に、III-V 化合物又は材料と遷移元素の間の非平衡の準安定状態を実現するように、基板温度を低くさせる方法が好ましい。その結果、III-V 材料又は化合物中に混入させる遷移元素の濃度は、平衡濃度（約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）を超えることができる。本発明の方法を採用することで、この平衡状態の濃度よりもきわめて高い（オーダーが異なる）約  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から約  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  の III-V 材料又は化合物中の遷移元素濃度が得られる。例のように、本発明に従つた MBE による  $\text{Ga}_{1-x} \text{Mn}_x \text{As}$  層の製造において、層の表面上の MnAs の形成は、層の形成される基板上の温度を低くすることで相当減少される。

代表的には、従来の技術の方法では約 500 ℃ ないし約 600 ℃ の基板温度を採用した。本発明に従えば、基板の付着温度は約 150 ℃ ないし約 450 ℃ で、特に約 150 ℃ ないし約 400 ℃ である。

III-V 物質中への遷移元素の導入の絶時間を減らすことによつても、前述の方法に非平衡状態を

遷移元素 - V 族材料（第 1 層）と平衡状態であり、遷移元素は、約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の量が III-V 層の中にドーピントとして平衡状態で存在すると考えられる。遷移元素を導入する際の III-V 系の平衡は、遷移元素が約  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の量で存在する場合に到達されるということを、従来の技術は確立した。遷移元素がより多い量（つまりきわめて多量のオーダー）で存在する場合は、準安定と考えられる本発明の III-V 材料又は化合物が得られる。そしてそのような準安定の材料又は化合物の製造プロセスの条件は、非平衡状態であると考えられる。本発明の材料又は化合物を製造する好ましい方法は、MBE 法、CVD 法及びイオン注入法からなる。

非平衡の付着又は成長の状態を本発明の新材料又は化合物の前述の製造方法に導入するいくつかの方法があるが、遷移元素がその上に付着される III-V 基板のような基板の温度を低くする方法が好ましい。

MBE 製造方法の場合、非平衡状態を得るため

取り入れることができる。本発明の方法における遷移元素に対する V 族元素の分圧比を従来の技術を採用するよりも高いレベルに保持することによつても、非平衡状態が生じる。

このように、基板温度を低下させるか、遷移元素に対する V 族元素の分圧比を上げるか、又は付着時間を少なくすることによつて、前述のプロセスの間の強い非平衡状態を維持することができ、その結果、III-V 材料を “ドープ” するのに必要な量よりも多い量で（すなわち、結果として得られる材料又は化合物が常磁性から局所的に秩序化された磁性に移るのに十分な量で） III-V 材料と組み合わせることができる。これらの結果を得るために温度、分圧比、時間についての 3 つの方法は自由に組み合わせてもよい。

“化合物（Compound）” という語は、共有結合、配位共有結合又はイオン結合のような周知の化学的結合によつて互いに結合される、本発明の原子又は分子元素を含む。

“材料（Material）” という語は、元素間に化学

結合が形成されないような様々な元素の混合物を含む。“材料”は、“化合物”を伴う“材料”的混合物をも含む。

“物質(substance)”という語は、“化合物”及び“材料”を含む。

一般的に基板温度が約150°Cから約450°Cの範囲又は約150°Cから約400°C以下の範囲では、この範囲の上端で材料の製造が有利であるのに対し、化合物の製造はこの範囲の下端で有利となる。

本明細書で“遷移元素”という語は、説明の都合上、希土類元素を除いたものを指すことがある。

#### (実施例)

次の例は、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ より多い量の遷移元素を化合させたIII-V化合物の製造を示している。例は何度か繰り返され、得られた結果は再現可能であることが実験により確認された。

#### $\text{Ga}_{1-x} \text{Mn}_x \text{As}$ の調整

ガリウム、マンガン及びヒ素に対して個別の流出セルを持つMBE装置が使用された。セルは、

リウム及びヒ素とマンガンは平衡ではなく、約 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ よりも大きいと判定されたマンガンの濃度の維持に関して、使用された方法は成功であった。

このように製造した材料の最初の測定によつて、材料が望まれる結晶構造であり、半導体の特性を示す基本的光吸収端(バンド・ギャップ測定)を有することが示された。

400°Cで付着された $\text{GaMnAs}$ フィルム( $\text{GaMnAs} : \text{Ga} / \text{Mn} / \text{As} = 0.9 / 0.1 / 1.0$ )の磁化データは、約310Kにおける局所的に秩序化された磁性状態が常磁性状態への磁性相転移を示す。

したがつて、本発明の新材料又は化合物は磁気光学的書き込み/読み取り(ファラディ効果又はカーフィル)の応用に利用できる。

#### $\text{In}_{1-x} \text{Mn}_x \text{As}$ の調整

もう1つの例は、 $\text{InMnAs}$ である。これは、MBEによつて150°Cから300°Cの温度で、 $\text{GaAs}$ (100)及び $\text{InAs}$ (100)のどちらの上にも付着される。反射高エネルギー電子回折(RHE

基板に向けられた。それぞれのセルは、セルの開口部と $\text{GaAs}$ (100)からなる基板との間にはさまれた、独立して制御できるシャッタを有する。基板温度は、200°Cから450°Cの間に調節され、付着前に、イオンゲージによつてビーム比が検定された。マンガン(950°C)ビーム強度は $4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、に調節され、ガリウム(998°C)ビーム強度は $8.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、に調節され、ヒ素(230°C)ビーム強度は $4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、に調節された。200Å/minの正味の成長速度が、約2.5μmの膜厚を持つ $\text{Ga}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{As}$ 化合物を得るために維持された。

$\text{Ga/Mn/As}$ の比を測定するために、電子マイクロプローブを用いてこの薄膜(以下、フィルムともいう)を分析した。

また、フィルムが2.5μmの膜厚までなつた後、フィルムの表面上の結晶の完成度を評価するために、電子回折によつても分析した。電子回折の測定は、結晶の分解(Crystal degradation)が生じていないことを示した。従つてフィルムの中のガ

リウム及びヒ素とマンガンは平衡ではなく、約 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ よりも大きいと判定されたマンガンの濃度の維持に関して、使用された方法は成功であった。

このように製造した材料の最初の測定によつて、材料が望まれる結晶構造であり、半導体の特性を示す基本的光吸収端(バンド・ギャップ測定)を有することが示された。

400°Cで付着された $\text{GaMnAs}$ フィルム( $\text{GaMnAs} : \text{Ga} / \text{Mn} / \text{As} = 0.9 / 0.1 / 1.0$ )の磁化データは、約310Kにおける局所的に秩序化された磁性状態が常磁性状態への磁性相転移を示す。

したがつて、本発明の新材料又は化合物は磁気光学的書き込み/読み取り(ファラディ効果又はカーフィル)の応用に利用できる。

$\text{In}_{1-x} \text{Mn}_x \text{As}$ の調整

もう1つの例は、 $\text{InMnAs}$ である。これは、MBEによつて150°Cから300°Cの温度で、 $\text{GaAs}$ (100)及び $\text{InAs}$ (100)のどちらの上にも付着される。反射高エネルギー電子回折(RHE

ED)の観察から、 $\text{In/Mn/As} = 0.9 / 0.1 / 1.0$ の平均組成の範囲内でのエピタキシャル成長のプロセス全体において、相分離も三次元的に密集したアイランドも観察に表われていない。 $(1 \times 1)$ の基本的な構のパターンによつて成長を始め、 $(2 \times 1)$ のパターンで徐々に表面構造を再配置させ、2μmの厚さのフィルムが付着された後も続く。このように調整された $\text{InMnAs}$ フィルムは、鏡のような表面であり、大気状態における自然酸化の明らかな徵候はない。マンガンの磁気の効果は、この材料においてかなり強く現われる。300°Cの基板温度で付着させた $\text{In/Mn/As} = 0.97 / 0.03 / 1.0$ の組成を持つフィルムは、磁性秩序を示し、300K付近で強磁性から常磁性への転移する。これは、材料中のマンガンが $\text{MnAs}$ のような作用をすることを示唆している。フィルムは導電性であるが、挙動は複雑である。ホール係数の符号は、77Kにおいて正孔と同じあるが、室温においては電子と同じである。別の重要な特徴は、主体となる半導体との整合性である。 $\text{InMnAs}$

上のInAsのエピタキシャル成長も、MBEによつて得られた。この場合、InAsのエビ相のRHEEDのパターンは、InMnAs層のように(2×1)の同じパターンを保有する。InAs(150nm) - InMnAs(150nm)の交互の24層の多層構造が、1層のInMnAs中に観察されるのと同様の強磁性の特性を持つように製造された。

200°Cの基板温度で付着されたInMnAsフィルム( $In/Mn/As = 0.9/0.1/1.0$ )の磁化作用は、希薄磁性半導体に観察されるようなキュリーアイスの法則に従う。

同じ方法がIII-V材料中への希土類元素の導入に使用でき、同様にIV族半導体材料を、前述の遷移元素又は希土類元素、特に前述の遷移元素と組み合わせてもよい。

本発明の材料又は化合物においては、III-V又はIV化合物、遷移元素又は希土類元素の様々な組み合わせが可能である。

式III-Vの中のIII族の元素の様々な組み合わせは、III族の元素の3つまでの組み合わせからなる

のが好ましく、V族の元素に対しても同様である。この点で2つ以上のIV族元素を使用し、同様に3つまでの遷移元素もしくは希土類元素又はその双方の組み合わせを使用できる。本発明の材料又は化合物に元素の組み合わせを使用するような上述とは別の方では、3つまでの元素の組み合わせが特に好ましい。例の方法やそれ以外でも、少なくとも1つの遷移元素又は希土類元素が組み合わせに存在するという条件で、式III-Vの材料又は化合物中に、1つないし3つのIII族の元素、1つないし3つのV族の元素、0ないし3つの遷移元素、及び0ないし3つの希土類元素からなつてもかまわない。

同様に、IV族の材料又は化合物に元素の組み合わせを使用する方法で、少なくとも1つの遷移元素又は希土類元素が材料又は化合物の中に存在するという条件で、0ないし3つの遷移元素及び0ないし3つの希土類元素を組み合わせて2つないし3つのIV族の元素が使われる。

例に示されるようなMBEプロセスを使用する

ことによつて、様々な付着ができる。このMBE装置は、付着されることになつてゐる様々な元素を含む個別のセルを持ち、それぞれのセルはシャツタによつて制御される。このシャツタは、開いている場合には基板に衝撃を与えるためにセルから分子線を出し、閉じている場合には基板に衝撃を与えないように分子線をさえぎる。例えば、材料又は化合物中へ混入されることになつてゐるすべての元素で、基板に同時に衝撃を与えることや、本発明に従つて形成される材料又は化合物を、元素の連続又は元素の組み合わせの中に構築するように、連続的にシャツタを開いたり閉じたりするような様々な付着技術も採用できる。例えば、基板上に遷移元素(マンガン等)、V族の元素、III族の元素及びV族の元素を、一気に又は長い時間かけて付着させてもよい。このことについては、どんな連続の組み合わせでも、遷移元素(又は希土類元素)とIII-V材料又は化合物、又はIV材料又は化合物との組み合わせを促進させるために使用できる。

CVD法やイオン注入を同様に実行させると、製造に使用される元素の同時又は連続の組み合わせによつて、本発明の材料又は化合物が調整される。

本発明に従つて元素の組み合わせを採用して作られる様々な材料又は化合物の例は以下のようである。

#### 1. 2元系のIII-V化合物を伴う遷移金属

ガリウム-マンガンヒ素(GaMnAs)、インジウムマンガンヒ素(InMnAs)；インジウム-マンガン-アンチモン(InMnSb)、インジウム-鉄ヒ素(InFeAs)、ガリウム-クロム-アンチモン(GaCrSb)。

#### 2. 3元系のIII-V化合物を伴う遷移金属

ガリウム-インジウム-マンガンヒ素(GaInMnAs)、ガリウム-アルミニウム-マンガン-アンチモン(GaAlMnSb)、インジウム-マンガンヒ素-アンチモン(InMnAsSb)、ガリウム-クロムヒ素-アンチモン(GaCrAsSb)。

#### 3. 4元系のIII-V化合物を伴う遷移金属

ガリウム-インジウム-マンガン-ヒ素-リン  
(GaInMnAsP)、ガリウム-アルミニウム-インジ  
ウム-マンガン-アンチモン(GaAlInMnSb)。

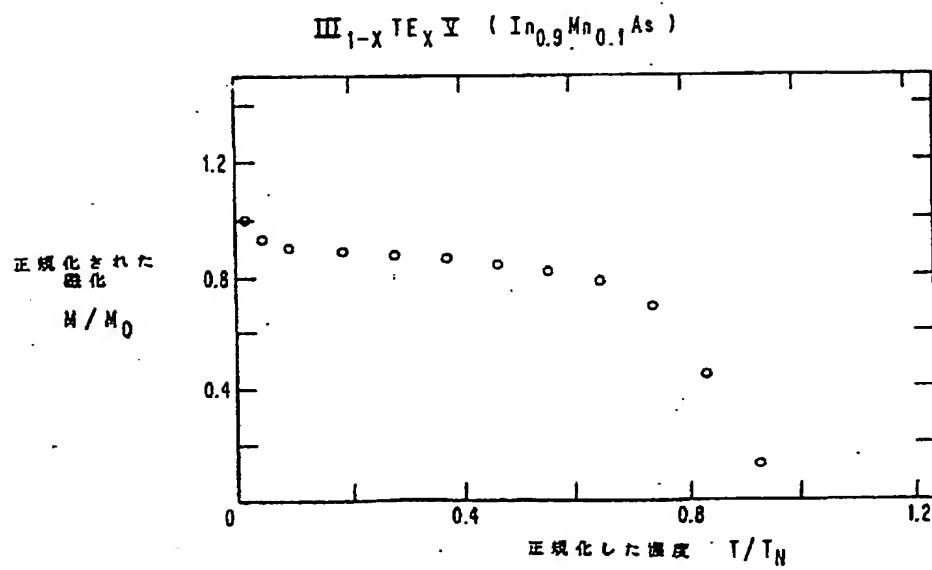
(発明の効果)

本発明は、室温よりもそれ程高くならない温度  
で、常磁性状態から局所的に秩序化された磁性状  
態へ移るような、新材料及び化合物を提供するこ  
とができた。

4. 図面の簡単な説明

図は、本発明の新化合物の1つ、 $III_{1-x}TE_x$   
 $V$  ( $In_{0.9}Mn_{0.1}As$ ) の、正規化した磁化対正規  
化した温度を示す。

出願人 インターナショナル・ビバネス・  
マシーンズ・コーポレーション  
代理人 弁理士 頼 宮 孝 一  
(外1名)



第1頁の続き

②発明者	ヒロ・ムネカタ	アメリカ合衆国ニューヨーク州マホバツク、アーチャー・ロード・ボックス5番地
②発明者	ヒデオ・オオノ	アメリカ合衆国ニューヨーク州オシニング、バイネスプリツデ・ロード791番地
②発明者	ステファン・ポンモールナー	アメリカ合衆国ニューヨーク州オシニング、サイスカ・ロード810番地